

534, 176

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/043409 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 6/08**,  
6/083

(74) Anwälte: **GRAALFS**, Edo usw.; Hauck Graalfs Wehn-  
ert Döring Siemons Schildberg, Postfach 11 31 53, 20431  
Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005338

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Mai 2003 (22.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 53 481.0 13. November 2002 (13.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **VOCO GMBH** [DE/DE]; Anton-Flettner-Strasse  
1-3, 27472 Cuxhaven (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MALETZ, Reinhard**  
[DE/DE]; Schillerstrasse 69, 27472 Cuxhaven (DE). **KR-  
USCHEL, Stefan** [DE/DE]; Geranienweg 21, 27478 Cux-  
haven (DE). **PLAUMANN, Manfred, Thomas** [DE/DE];  
Rugenburgsweg 33, 27476 Cuxhaven (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND USE OF A COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: KOMPOSITMATERIAL UND VERWENDUNG EINES KOMPOSITMATERIALS

(57) Abstract: The invention relates to a composite material comprising a polymerizable organic binding agent. The composite material is characterized in that it contains a filler with filler particles that have the shape of a torus.

(57) Zusammenfassung: Kompositmaterial mit einem polymerisierbaren organischen Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus aufweisen.



WO 2004/043409 A1

## 1.

Kompositmaterial und Verwendung eines Kompositmaterials

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kompositmaterial mit einem speziellen Füllstoff sowie die Verwendung eines Kompositmaterials mit einem speziellen Füllstoff für dentale Zwecke.

Stand der Technik

Kompositmaterialien sind Verbundwerkstoffe aus einem Kunststoff und anorganischen Füllkörpern. Herkömmlicherweise bestehen sie somit grundsätzlich aus drei verschiedenen Bausteinen: einer polymerisierbaren organischen Matrix, Füllstoffpartikeln und einem Mittel, das den Verbund zwischen dem Polymer und den Füllstoffteilchen sicherstellt. Dentale, restaurative Materialien stellen eine spezielle Form der Kompositmaterialien dar, weil sie aufgrund ihrer extremen physikalischen und chemischen Belastung im überaus feindlichen Milieu des Mundes den höchsten Anforderungen ausgesetzt sind. Aufgrund ihres umfassenden Anforderungsprofils dienen diese Materialien oft als Basis zur Entwicklung nicht dentaler Komposite, bzw. als Modell zum Einsatz im nicht-dentalen Bereich.

Dentale, restaurative Kompositmaterialien werden seit über 40 Jahren für die Füllungs-, Unterfüllungs- und Befestigungstherapie, als Stumpfaufbau-, K & B- (Kronen und Brücken-), Prothesen- und Unterfütterungsmaterial, als gefüllte Adhesive, die eine Haftung an Zahnhartsubstanz, Kunststoffen, Keramiken oder Metall bewirken, sowie als Zahnversiegelungsmassen eingesetzt. Komposites härten nach Einbringen in die Kavität chemisch oder unter Zufuhr externer Energie in einer Polymerisationsreaktion aus.

## 2.

Die organische polymerisationsfähige Komponente des dentalen Kompositmaterials wird in der Regel in einer radikalischen Reaktion vernetzt und enthält entsprechend ethylenisch ungesättigte, funktionelle Gruppen. Die Monomere und Oligomere umfassen die Mono-, Di- und/oder Polyacrylate und/oder Methacrylate, wie beispielsweise das Diglycidylmethacrylat des Bisphenol A („Bis-GMA“, 2,2-bis[4(2-hydroxy-3-methacryloxypropyloxy)-phenyl]propan) und das Diurethandi(meth)acrylat aus 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat (UDMA). Wird von Methacrylaten gesprochen, so sind auch immer die analogen Acrylate gemeint. Kommerziell erhältliche Standardmischungen enthalten Bis-GMA, UDMA sowie Triethylenglykoldimethacrylat zur Absenkung der Viskosität.

Um die Harzmischung radikalisch härten zu können, wird der Masse ein Initiatorsystem beigegeben, das die radikalische Polymerisation nach Bestrahlung und/oder dem Ablauf einer Redoxreaktion auslöst. Ein typisches System, das die radikalische Polymerisation der Methacrylate startet, besteht aus einem Photoinitiator (Keton) und einem Beschleuniger (Amin). Als Keton wird typischerweise Campherchinon, als Amin die para N,N-Dimethylaminbenzoesäure eingesetzt. Weitere photoaktive Bestandteile können der Mischung zugesetzt werden. Wird die Zusammensetzung mit einer geeigneten Strahlungsquelle bei 460 nm belichtet, so vernetzt das Kompositmaterial photochemisch. Alternativ kann das Material auch chemisch vernetzt werden. Hierzu wird die Kombination Peroxid/tertiäres Amin als Redoxsystem verwendet. Beide Komponenten müssen voneinander getrennt in einem 2-komponentigen System aufbewahrt werden. Nach dem Mischen beider Komponenten werden freie Radikale generiert und die radikalische Polymerisation der Acrylate härtet das Kompositmaterial aus. Da bei dieser Art der Härtung keine externen Hilfsmittel gebraucht werden, nennt man diese Systeme auch selbsthärtend.

## 3.

Kompositzusammensetzungen können also entweder selbsthärtend oder photochemisch härtend ausgelegt sein (mono-cure). Ferner kann man Kompositzusammensetzungen formulieren, die eine Kombination aus selbsthärtenden und photochemisch härtenden Systemen darstellen (dual-cure). Wird dem einen Teil des „dual-cure“ Kompositsystems noch Polyacrylsäure beziehungsweise ein Derivat der Polyacrylsäure beigelegt und ist im anderen Teil ein basisches Glas zugegeben, so härtet dieses System unter geeigneten Bedingungen neben einem chemischen und photochemischen Mechanismus auch in einer Säure-Base Reaktion aus (triple cure).

Die anorganischen Füllkörper des dentalen Kompositmaterials bestehen im Allgemeinen aus Quarz, Borsilikatglas, Lithiumaluminiumsilikat, Bariumaluminiumsilikat, Strontium/Bariumglas, Zinkglas, Zirkoniumsilikat, pyrogener oder kolloidaler Kieselsäure.

Der Verbund der anorganischen Füllkörper mit der organischen Harzmatrix wird in der Regel durch den Einsatz von Kupplungsreagentien oder Haftvermittlern sichergestellt. Dies ist wesentlich für die spätere Eignung der Kompositmasse als Dentalmaterial. Hierbei wird der Füllstoff, meistens in Gegenwart schwacher Säuren, mit einem Silan behandelt, bevor er mit der flüssigen Harzkomponente vermischt wird. Das Verfahren zur Präparation silanisierter Füllstoffoberflächen besteht darin, eine Ethanol/Wasser Mischung (meistens 95/5 Vol%) zunächst mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4.5 – 5.5 einzustellen. Das Silan wird sodann in einer solchen Menge zugegeben, daß eine Lösungskonzentration von ca. 2% resultiert. Innerhalb von 5 Minuten sind die Alkoxysilylgruppen hydrolysiert und die Siloxanbildung setzt ein. Nun wird der zu behandelnde Füllstoff unter fortgesetztem Rühren der Lösung beigegeben. Innerhalb weniger Minuten wird das Silan vom Füllstoff adsorbiert und die Oberfläche der Füllkörper vom Haftvermittler beladen. Die Lösung wird abdekantiert und die Partikel werden zweimal mit Ethanol gewaschen.

## 4.

Abschließend werden die restlichen Silanolfunktionen für wenige Minuten bei 110°C und 24 Stunden bei Raumtemperatur kondensiert.

Das Silan agiert als oberflächenaktiver Stoff, der die Oberfläche des Füllstoffs mit der Harzmatrix kompatibelisiert und für einen festen Verbund zwischen dem organischen und dem anorganischen Material sorgt. Als besonders geeignetes Silan zum Aufbau eines Verbundes zwischen der anorganischen und der organischen Phase hat sich unter anderem das 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan erwiesen. Ein Teil der hydrolysierten Alkoxysilylgruppen des Silans reagieren direkt mit den Hydroxylgruppen auf der mineralischen Oberfläche des Füllstoffs während der andere Teil untereinander kondensiert und so eine miteinander zusammenhängende Schicht des Kupplungsreagenzes auf der Füllstoffoberfläche ergibt. Im Verlauf der später stattfindenden radikalischen Polymerisation der dentalen Kompositmasse werden dann die Methacryloyloxypropylfunktionen der an der Füllstoffoberfläche haftenden durchgängigen Schicht des Silans in die organische Harzphase mit einpolymerisiert und bilden so einen dauerhaften Verbund zwischen den hydrophilen Füllstoffen und der hydrophoben Harzmatrix.

Das Eigenschaftsprofil des resultierenden dentalen Verbundwerkstoffes wird in erster Linie von der anorganischen Phase bestimmt. Während Youngs Modul (E-Modul) für ein nichtgefülltes Harzsystem auf Bis-GMA-Basis 2.8 GPa beträgt, weist der Zahnschmelz einen Wert von 83 GPa und das Dentin einen Wert von 19 GPa auf. Durch Zugabe eines konventionellen, silylierten Füllstoffs zum Bis-GMA-Harz kann der Wert von 2.8 GPa deutlich verbessert werden. Wird der Füllstoff im Volumenverhältnis von 1 zu 1.25 dem Harz beigegeben, so kann Youngs Modul auf einen Wert von 10 GPa angehoben werden. Für ein Verhältnis 1 zu 1 kann ein Wert von 15 GPa erreicht werden.

## 5.

Füllstofftyp, Menge und Partikelverteilung bestimmen für eine gegebene Harzzusammensetzung die mechanischen, ästhetischen und rheologischen Kennzeichen des dentalen Kompositformstoffs wie Oberflächenhärte, Abriebbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Druckfestigkeit, Zugfestigkeit, Polymerisationsschrumpfung, Frakturresistenz und Wärmewechselbeständigkeit sowie Polierbarkeit, Glanz, Opazität, Transluzenz und Farbstabilität sowie Fließverhalten, Standfestigkeit und Modellierbarkeit. Als Faustregel gilt: Je höher die Beladung des flüssigen Harzes mit silanisiertem Füllstoff, umso besser die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des ausgehärteten Formstoffs.

Vor dem Hintergrund der überragenden Bedeutung der anorganischen Phase für die Eigenschaften dentaler Kompositmaterialien läßt sich auch die traditionelle Einteilung dentaler Kompositwerkstoffe in drei verschiedenen Grundklassen verstehen.

Ein makrogefülltes Kompositmaterial ist eine mit relativ großen Partikeln (1-100  $\mu\text{m}$ ), hochgefüllte (bis 87 Gew.%) Zusammensetzung. Während als Füllstoff früher Glaspulver mit mittleren Korngrößen von 30 – 50  $\mu\text{m}$  diente, ist der Füllstoff heute meistens gemahlener Quarz oder auch eine Glaskeramik mit einer mittleren Teilchengröße von 8 – 12  $\mu\text{m}$ . Makrogefüllte Komposite weisen die beste Verschleißfestigkeit auf, lassen sich jedoch aufgrund der Partikelgröße außerordentlich schlecht hochglanzpolieren. Während der Politur brechen die voluminösen Füllstoffpartikel aus der Füllung aus, es bleiben kleine Löcher zurück und die ausgebrochenen Füllstoffsplinter üben einen Schmirgeleffekt auf den restlichen Formstoff aus, so daß sich makrogefüllte Komposite nicht hochglanzpolieren lassen und ein grundsätzliches ästhetisches Defizit aufweisen.

Um der Forderung nach verbesserter Ästhetik nachzukommen, wurde die Gruppe der mikrogefüllten dentalen Kompositmaterialien entwickelt. Charakteristisches

## 6.

Kennzeichen dieser Gruppe ist die außergewöhnlich kleine Partikelgröße der Kompositfüllstoffe, die in erster Linie aus amorpher Kieselsäure bestehen und eine mittlere Teilchengröße von ca.  $0.04\ \mu\text{m}$  aufweisen. Diese kleine Partikelgröße bedingt eine extrem große Teilchenoberfläche, die ihrerseits infolge intensiver Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeloberflächen der Füllstoffbeladung des Kompositmaterials eine frühe Grenze setzt. In der Regel können mikrogefüllte Kompositmaterialien nicht über 50 Gew% mit Füllstoff versetzt werden, da das Material aufgrund zu hoher Viskosität dann nicht mehr verarbeitbar ist. Diese Kompositklasse ist hochglanzpolierbar, zeigt ausgezeichnete refraktive Eigenschaften und erfüllt alle Kriterien eines äußerst ästhetisch wirkenden dentalen Werkstoffes. Bedingt durch den geringen Füllstoffgehalt zeigen mikrogefüllte Werkstoffe verglichen mit den makrogefüllten dentalen Kompositen jedoch stark reduzierte mechanische Eigenschaften wie Abrieb, Zugfestigkeit, zu hohen Schrumpfung, etc.

Es wurde vielfach, bisher jedoch vergeblich, versucht, den Füllstoffgehalt beispielsweise durch Einbau der pyrogenen Kieselsäure in vorpolymerisierte Harzpartikel ( $25\ \mu\text{m}$ ), agglomerierte oder gesinterte Teilchen zu erhöhen und so die Festigkeitswerte zu erhöhen.

Durch den Versuch, die Hochglanzpolierbarkeit der mikrogefüllten Verbundwerkstoffe mit den guten mechanischen Eigenschaften der makrogefüllten Komposite zu kombinieren, entwickelte man die Klasse der sogenannten Hybridkomposite. Hierbei ist der eingesetzte Füllstoff eine Mischung aus konventionellem Glas mit einer Partikelgröße von  $0.6 - 1.5\ \mu\text{m}$  sowie aus nanoskaligen Teilchen von  $0.01 - 0.05\ \mu\text{m}$ . In der Regel beträgt der mengenmäßige Anteil der nanoskaligen Kieselsäureteilchen 7 – 15 Gew.%. Der Gesamtfüllstoffgehalt kann bis zu 80 Gew% betragen. Aufgrund der großen Variation in den Partikelgrößen kann so eine äußerst kompakte

## 7.

Packungsdichte der Füllstoffteilchen erzielt werden, wobei kleinere Partikel in den Zwischenräumen der größeren Partikel zu liegen kommen.

Ein Beispiel für die Zusammensetzung eines mikrogefüllten Systems wird in der DE 2403211 beschrieben. Hybridmaterialien sind aus den Patentschriften DE 2405578, DE 3403040 und EP 382033 bekannt.

Aufgabe der Erfindung

Obwohl moderne Kompositfüllungen, bedingt durch die werkstoffkundlichen Verbesserungen, nun auch im Seitenzahnbereich einen festen Platz in der Behandlungspalette der Zahnärzte einnehmen, weisen diese Systeme dennoch einige grundsätzliche Schwächen auf, die in erster Linie mit dem „Verbund“ zwischen der organischen Harzmatrix und den anorganischen Füllstoffoberflächen zusammenhängen. Die Silan-Kupplungsmittel bilden „Siloxanbindungen“ mit Mineralien. Diese Bindungen, die für den Verbund zwischen den beiden Phasen sorgen, sind, wie jede Bindung zwischen einem organischen Polymer und einer hydrophilen, mineralischen Feststoffoberfläche, hydrolysierbar. Eine Hydrolyse der Siloxanbindung bewirkt jedoch hydrolytischen Abbau im Polymer, verstärkte Rißbildung entlang der Grenzflächenregion Feststoff/Harz, Wasserabsorption, weichmachende Effekte im Polymer, Quellung des Komposits, verminderte Verschleißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Farbstabilität durch Herausbrechen der Füllstoffe. Letztendlich wird der Verbund beider Phasen gelöst.

Der Vorteil der Silane gegenüber anderen Haftvermittlern liegt in ihrer Eigenschaft, sich bezüglich der hydrolytischen Bindungsöffnung reversibel zu verhalten. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der Siloxan-Bindungsbildung. Obwohl demnach die Gleichgewichtsmenge der Wassermoleküle an der



## 8.

Grenzschicht Polymer/Feststoff wichtiger als die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in das Polymer ist, wird dennoch in den Werkstoff eindringendes Wasser den hydrolytischen Abbauprozess in Gang setzen. Wasser dringt selbst bei stark hydrophoben Harzen durch Diffusion bis zur Grenzfläche Polymer/Feststoff vor. Ist die Grenzschicht einmal angegriffen, wird sich das Wasser dort in Form von Clustern anlagern, den Verbund der organischen Phase zur anorganischen Phase lockern und durch osmotischen Druck das Gefüge des Komposits aufreißen.

Zur Verbesserung des Verbundes zwischen Füllstoff und Polymer-Matrix wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, zusätzlich zur chemischen Haftung eine physikalische Haftung aufzubauen. In US 4215033 wird durch Ätzen eines Glases ein semiporöser Füllstoff geschaffen. Mikroporöse Füllstoffe für den Einsatz als Dentalmaterialien sind aus den Schriften US 4217264, EP 4868, EP 172513, DE 19846556 und DE 19615763 bekannt. Bei der physikalischen Haftung dringt Harz in die Poren des Füllstoffs ein und verankert so nach der Polymerisation die organische mit der anorganischen Phase, da das ausgehärtete Harz fest in den Poren des Füllstoffs gehalten wird. Somit wird eine bessere strukturelle Integrität des Formstoffes gewährleistet.

Das Prinzip der physikalischen Verankerung von Füllstoff und Matrix, das in DE 19615763 beschrieben wird und die Verwendung poröser  $\text{SiO}_2$  Partikel umfaßt, weist jedoch drei prinzipielle Nachteile auf. Der erste besteht in der sehr aufwendigen Herstellung der porösen Füllkörper, die einen sehr kostspieligen Phasentrennungsschritt, sowie Aufmahlungs- und Sichtungungsverfahren beinhaltet. Der zweite Nachteil liegt in dem sehr geringen Porendurchmesser, der vorzugsweise 90-100 Nanometer beträgt. Um ein effektives Einfließen des Harzes in die Poren zu gewährleisten, müssen sehr niederviskose Harzgemische mit geringer Oberflächenspannung zur Anwendung kommen. Diese erhält man durch Verwendung von

## 9.

Dimethacrylaten mit geringem Molekulargewicht wie z.B. dem Triethylenglycol-dimethacrylat (TEDMA) oder dem Hexandioldimethacrylat (HEDMA). Ein höherer Anteil dieser niedermolekularen Monomere führt beim Komposit jedoch zu einer erhöhten Schrumpfung. Alternativ kann die Viskosität der Matrix auch durch Zusatz von Monomethacrylaten wie z.B. dem Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) oder dem Triethylenglycolmonoethylethermonomethacrylat gesenkt werden. Die Verwendung von Monomethacrylaten führt im Vergleich zu Dimethacrylaten zu einer schlechteren Vernetzung des Polymers und somit zu geringeren Biegefestigkeiten und zu einer höheren Verfärbung. Der dritte Nachteil liegt in der Einschränkung des Herstellungsverfahrens auf Siliziumdioxid-Füllstoffe, die keine Einstellung einer klinisch akzeptablen Röntgenopazität erlauben.

Trotz enormer Verbesserungen auf dem Feld der dentalen Kompositmaterialien bleibt das Problem des Phasenverbundes dennoch ungelöst, da es auch bei Einsatz poröser Füllstoffe zu der durch hydrolytische Spaltung bedingten Ablösung der Polymermatrix vom anorganischen Füllstoff kommen kann. Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, einen Füllstoff zur Verfügung zu stellen, der einen stabilen Verbund mit der organischen Phase eingeht und eine so starke physikalische Bindung zwischen ihm und dem Bindemittel des Dentalmaterials auszubilden vermag, daß eine möglicherweise stattfindende Hydrolyse den einmal gebildeten Verbund nicht mehr zerstören kann, sowie ein diesen Füllstoff enthaltendes Kompositmaterial, das aufgrund des stabilen Verbundes zwischen den Phasen ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Eigenschaftsprofil gewährleistet.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe wird durch ein Kompositmaterial gemäß Anspruchs 1, durch ein dentales Kompositmaterial gemäß Anspruch 16 und durch die Verwendung eines Kom-

## 10.

positmaterials gemäß Anspruch 17 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen abgegeben.

Die Erfindung bezieht sich auf einen speziellen Füllstoff mit Füllstoffteilchen, die eine sphärisch ringförmige Struktur aufweisen und strukturell der Geometrie eines Torus entsprechen. Im Gegensatz zu den porösen Füllstoffen, bei denen das Harz in den Poren der Füllstoffpartikel lediglich mechanisch verankert ist, wird hier der Extremfall verwirklicht, indem eine einzige Pore den Füllstoff komplett durchzieht. Dies führt dazu, daß sich die organische Phase kontinuierlich mit der anorganischen Phase verbindet und so eine unter mechanischen Gesichtspunkten besonders effektive Verkettung bildet. Die torusförmigen Füllstoffpartikel werden dabei mechanisch wie die Perlen einer Kette vom Bindemittel durchgriffen und durch die im Inneren des Torus vorliegende durchgängige Harzphase so miteinander verbunden, daß sie durch hydrolytischen Abbau nicht mehr von der Harzmatrix abgelöst werden können. Man erhält so einen Dentalwerkstoff, der aufgrund des äußerst wirksamen Verbundes zwischen organischer und anorganischer Kompositphase eine besonders ausgeprägte Abrasionsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Biegefestigkeit aufweist, der von vergleichbaren Dentalwerkstoffen des Standes der Technik nicht erreicht werden kann. Da auch der im Laufe der Zeit einsetzende hydrolytische Abbau wegen des festen Phasenverbundes nicht mehr zu einer Phasentrennung führt, wird somit die Haltbarkeit des Dentalwerkstoffes bei voller Funktionsfähigkeit verlängert. Gleichzeitig wird auch der ästhetische Charakter der dentalen Masse erhöht. Während des Polierens werden die Füllstoffpartikel aufgrund des festen Phasenverbundes mit dem Bindemittel schichtweise abgetragen und nicht, wie bei den makrogefüllten Kompositen, als Ganzes aus der polymeren Matrix gebrochen. Dies ermöglicht eine Hochglanzpolitur.

## 11.

Geeignete Bindemittel für Kompositwerkstoffe sind neben den ethylenisch ungesättigten Monomeren und Oligomeren, die Epoxide, Ormocere, Ceramere, flüssig-kristalline Systeme, Spiroorthoester, Oxethane, Polyurethane, Polyester, A-Silikone und C-Silikone, Polycarbonsäuren etc..

Weitere mögliche Bestandteile des Kompositwerkstoffes umfassen Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Co-Initiatoren, Benetzungsmittel, Röntgenopaker etc..

Ferner bezieht sich die Erfindung auf Kompositmaterialien mit dem Füllstoff mit torusförmigen Füllstoffteilchen für nicht-dentale Zwecke und auf den Füllstoff mit torusförmigen Füllstoffteilchen für beliebige Zwecke.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung richtet sich auf das nachfolgend erläuterte Verfahren zur Herstellung der torusförmigen Füllstoffteilchen.

Die ringförmigen, sphärischen Füllstoffe lassen sich aus amorphen, nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Primärpartikeln aufbauen. Bevorzugt werden hierfür kolloidale Kieselgele als Suspension in Wasser (Kieselsole) eingesetzt. Diese Kieselgele können sowohl Ammonium, Aluminium als auch Natrium als stabilisierendes Gegenion enthalten. Die bevorzugte Primärpartikelgrösse liegt bei 5-100 nm, die am meisten bevorzugte Primärpartikelgrösse bei 10-50 nm. Gängige  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen sind z.B. das Ludox AS40 oder das Ludox HS40 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, USA).

Um eine ausreichende Röntgensichtbarkeit der Dentalmaterialien zu erlangen, werden Schwermetalloxide in Kombination mit  $\text{SiO}_2$  in die ringförmigen Füllstoffe eingebaut. Bevorzugt werden die Oxide von Schwermetallen mit einer Ordnungszahl grösser 28 verwendet. Besonders bevorzugt werden die Oxide von Yttrium, Strontium, Barium, Zirkon, Wolfram, Zinn, Zink, Lanthan oder Ytterbium oder

## 12.

Kombinationen hieraus eingesetzt. Die Schwermetalle können in den Herstellungsprozess in Form von Lösungen, Solen oder Partikelsuspensionen eingebracht werden. Hierbei liegt die bevorzugte Grösse der Schwermetallpartikel bei 5-100 nm, die besonders bevorzugte Grösse bei 10-50 nm. Als Vorstufen für die Schwermetall-oxide können wasserlöslich anorganische oder organische Salze der entsprechenden Metalle wie z.B. die Salze von aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren oder auch Alkoholate eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man Zirkoniumacetat. Das Elementverhältnis Silizium : Schwermetall kann hierbei 0.3:1 bis 20:1 betragen. Bevorzugt liegt das Verhältnis bei 2:1 bis 8:1.

Zur Herstellung der Torus-Füllstoffe wurden entweder die reinen Kieselsole und/oder wässrige Gemische der Kieselsole und der Schwermetallsalze vom Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Die bevorzugte Methode zur Herstellung von sphärischen, nicht-agglomerierten Partikeln im Mikrometerbereich stellt die Sprühtrocknung solcher Sole dar. Hierfür kam ein Sprühtrockner „Mobile Minor 2000“ der Fa. Niro A/S, Soborg, Dänemark, zum Einsatz. Es wurden unterschiedliche Düsengeometrien (Zweistoff-, Zentrifugal- und Springbrunnendüsen), Zulufttemperaturen im Bereich 150-300 °C, Feststoffkonzentrationen im Bereich 1-40 Gew.%, Sprühdrukke im Bereich 2-5 bar und Durchflussraten im Bereich 0.2-2.0 Kg/h getestet. Überraschend wurde gefunden, dass im obigen Bereich der unterschiedlichen Prozessparameter sich Partikel mit Torus-Form ausbildeten. Die Abbildung 1 zeigt REM-Aufnahmen von solchen SiO<sub>2</sub>-Partikeln, die Torus-Struktur aufweisen.

Es lassen sich Füllstoffpartikel mit einem Außendurchmesser im Bereich 0.5-100 µm, bevorzugt im Bereich 1-50 µm herstellen. Der Durchmesser der Ringöffnungen liegt im Bereich 0.2-20 µm, bevorzugt im Bereich 0.4-4.0 µm.

## 13.

Die durch Sprühtrocknung erhaltenen Partikel zeigten eine mäßige mechanische Stabilität und ließen sich durch die Einwirkung von Scherkräften, die bei der Herstellung hochviskoser, dentaler Füllungsmaterialien auftreten, zerstören. Eine hohe mechanische Festigkeit der Partikel wurde durch Calcinieren erreicht. Das Tempern der Füllstoffe wurde bei 400-1200 °C durchgeführt, bevorzugt bei 600-900 °C. Nach dem Tempern wurde keine Verkleinerung der Partikel festgestellt. Auch die Torus-Struktur bleibt nach der thermischen Kondensation unverändert (Abb. 2). Das Tempern bei höheren Temperaturen (800-900 °C) führt zu Füllstoff-Agglomeraten (Abb. 3), die jedoch durch Zuführung mechanischer Energie wie z.B. Ultraschall, unter Erhalt der Ringstruktur, wieder deagglomeriert werden können. Die erfindungsgemässen Füllstoffe werden silanisiert, um sowohl eine zusätzlich chemische Verknüpfung der Füllstoffe mit der Matrix nach Aushärtung des Komposites zu ermöglichen, als auch eine Hydrophobierung der Partikeloberflächen zu erreichen, die das Durchfließen der Füllstoffe mit der hydrophoben Matrix erleichtert. Hierfür werden 100 g des Füllstoffs mit einer Lösung von 5 g Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und 5 g Wasser in 90 g Ethanol, die mit Essigsäure auf pH-Wert von 5 eingestellt wurde, versetzt, die Lösung nach Rühren abdekantiert, der Füllstoff mit Ethanol gewaschen, isoliert und anschließend 10 Minuten bei 110 °C und 24 h bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausführungsbeispiele

Die Eigenschaften der Torus-Füllstoffe wurden anhand experimenteller, lichthärtender dentaler Füllungskomposite untersucht. Hierfür wurden die nachfolgenden Zusammensetzungen in einem Vakuum-Planetenmischer formuliert und bei einem Unterdruck von 0.95 bar entlüftet.

## 14.

Als ethylenisch ungesättigte Harzkomponenten kamen zum Einsatz: Triethylen-glycoldimethacrylat (TEDMA), Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (BisGMA) und Diurethandimethacrylat (UDMA). In Bsp.5 wurde ein 40 %-iges Sol von SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit einer Primärpartikelgrösse von 15 nm in einer Dimethacrylatmischung Bis-GMA:UDMA:TEDMA von 5:3:2 eingesetzt.

Als Füllstoffe wurden neben den erfindungsgemäßen Torus-Partikeln mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3.0 µm sphärische Siliziumdioxidpartikel mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3.0 µm, sowie splitterförmige Barium-Aluminium-Borosilikat-Gläser mit durchschnittlichen Korngrößen von 3.0 bzw. 0.7 µm verwendet. Die Glasfüllstoffe wurden nach gleichem Verfahren wie die Torus-Partikel silanisiert.

Zur Einstellung der verarbeitungsgerechten Konsistenz wurde pyrogene Kieselsäure (HDK H2000, Fa. Wacker, München) eingesetzt.

Als Initiatorsystem für die Blaulichthärtung kam Campherchinon / 4-(N,N-Dimethylamino)benzoesäureethylester (DMABE) zum Einsatz.

Die Lagerstabilität der Materialien wurde durch Zusatz von Butylhydroxytoluol (BHT) erhöht.

Die Aushärtung der Prüfkörper zur Durchführung der werkstoffkundlichen Untersuchungen erfolgte mit dem Halogenlichtgerät Polofil Lux (VOCO GmbH, Cuxhaven) mit einer Lichtintensität von 750 mW/cm<sup>2</sup>.

Zur Charakterisierung der Festigkeit der experimentellen Füllungskomposite wurde die Biegebruchfestigkeit nach ISO 4049 Pkt.2.11. bestimmt. Die Messung der

15.

Polymerisationsschrumpfung wurde mit einem Dilatometer 30 Minuten nach Belichtung bestimmt. Geräteaufbau und Methode sind in der Publikation „Curing contraction of composites and glass-ionomer cements, A.J Feilzer, A.J De Gee, C.L Davidson, Journal of Prosthetic Dentistry, Vol 59, Nr. 3, S297-300“, angegeben. Die Abriebbeständigkeit der Komposite wurde mittels der Drei-Medien-Abrasion gemessen, beschrieben in „Occlusal wear simulation with the ACTA wear machine, A.J. De Gee, P. Pallav, J. Dent. Suppl. 1, 1994, 22, S21-27“.

Beispiel 1

Ba-Al-Borosilikatglas, 3.0 µm	61.2 g
Pyrogene Kieselsäure	4.9 g
Bis-GMA	16.9 g
UDMA	10.1 g
TEDMA	6.7 g
Campherchinon	0.07 g
DMABE	0.07 g
BHT	0.02 g

Beispiel 2

sphärische SiO <sub>2</sub> -Partikel, 3.0 µm	61.2 g
Pyrogene Kieselsäure	4.9 g
Bis-GMA	16.9 g
UDMA	10.1 g
TEDMA	6.7 g
Campherchinon	0.07 g
DMABE	0.07 g
BHT	0.02



16.

Beispiel 3

Torus-Partikel, 3.0 $\mu\text{m}$	61.2 g
Pyrogene Kieselsäure	4.9 g
Bis-GMA	16.9 g
UDMA	10.1 g
TEDMA	6.7 g
Campherchinon	0.07 g
DMABE	0.07 g
BHT	0.02 g

Beispiel 4

Torus-Partikel, 3.0 mm	56.2 g
Ba-Al-Borosilikatglas, 0.7 mm	10.0 g
Pyrogene Kieselsäure	4.9 g
Bis-GMA	14.9 g
UDMA	8.1 g
TEDMA	5.7 g
Campherchinon	0.07 g
DMABE	0.07 g
BHT	0.02 g

Beispiel 5

Torus-Partikel	58.5 g
40 %-iges $\text{SiO}_2$ -Sol	41.3 g
Campherchinon	0.07 g
DMABE	0.07 g
BHT	0.02 g

17.

(Vol%)	Biegef. (MPa)	Abrasion ( $\mu\text{m}$ )	Schrumpfung
Beispiel 1	102	77	
	3.85		
Beispiel 2	104	61	
	3.41		
Beispiel 3	135	44	
	3.09		
Beispiel 4	131	39	
	2.84		
Beispiel 5	144	29	
	2.49		

Der Austausch der splitterförmigen Glaspartikel (Beispiel 1) durch sphärische Siliziumdioxidteilchen (Beispiel 2) führt zu einer nur geringförmigen Verbesserung der Abriebresistenz und der Polymerisationsschrumpfung.

Der Vergleich zu einer Standard-Kompositzzusammensetzung (Beispiel 1) zeigt, daß der Ersatz von splitterförmigen Glasfüllstoffen durch die erfindungsgemäßen Torus-Füllstoffe bei ansonsten gleichen Rezeptur-Parametern (Beispiel 3) aufgrund der optimalen Verankerung der Füllstoffe in der ausgehärteten Matrix zu einer höheren Festigkeit führt. Diese spezielle Verankerung führt auch zu einer deutlich verbesserten Abrasionsresistenz, da die Füllstoffe nur schwerer am Stück herausgerissen werden können. Die hohe Raumerfüllung des anorganischen Feststoffs aufgrund der sphärischen Struktur und der damit verbundenen günstigen Packung der Partikel ergibt eine geringe Volumenschrumpfung.

## 18.

Unter Zusatz von feinen Glasfüllstoffen zu den Toruspartikeln (Beispiel 4) läßt sich der anorganische Füllstoffanteil nochmals erhöhen, so daß das Komposit verbesserte Abrasions und Schrumpfungswerte aufweist.

Der Einsatz nanoskaliger  $\text{SiO}_2$ -Partikel (Beispiel 5) scheint zu einer optimalen Raumerfüllung der Füllkörper zu führen, die die mechanischen Eigenschaften nochmals verbessert.

19.

Ansprüche

1. Kompositmaterial mit einem polymerisierbaren organischen Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus aufweisen.
2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff zusätzlich splitterförmige und/oder sphärische anorganische Füllstoffteilchen enthält.
3. Kompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff zusätzlich nicht torusförmige Füllstoffteilchen aus Siliziumdioxid enthält.
4. Kompositmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht torusförmigen Füllstoffteilchen aus pyrogener und/oder gefällter Kieselsäure und/oder aus Siliziumsolen und/oder aus einer Dispersion pyrogener und/oder aus gefällter Kieselsäure hergestellt sind.
5. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen und/oder nicht torusförmigen Füllstoffteilchen silanisiert sind.
6. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel mindestens einen der nachfolgenden Stoffe umfaßt: ethylenisch ungesättigten Monomere und Oligomere, Epoxide,

20.

Ormocere, Ceramere, flüssigkristalline Systeme, Spiroorthoester, Oxethane, Polyurethane, Polyester, A-Silikone und C-Silikone, Polycarbonsäuren.

7. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel chemisch und/oder photochemisch härtet.
8. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen mittleren Außendurchmesser im Bereich von 0.5-100 µm aufweisen.
9. Kompositmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen mittleren Außendurchmesser im Bereich von 10 und 50 µm aufweisen.
10. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen Innendurchmesser im Bereich von 0.2 – 20 µm aufweisen.
11. Kompositmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die torusförmigen Füllstoffteilchen einen Innendurchmesser im Bereich von 0.4 – 4.0 µm aufweisen.
12. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 – 90 Gew% Füllstoff mit torusförmigen Füllstoffteilchen enthält.
13. Kompositmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 – 70 Gew.% Füllstoff mit torusförmigen Füllstoffteilchen enthält.

21.

14. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen Siliziumdioxid und/oder Schwermetalloxide mit Ordnungszahlen größer 28 enthalten.
15. Kompositmaterial nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwermetalloxide aus der Gruppe der Zirkoniumoxide, Cerioxide, Zinnoxide, Zinkoxide, Yttriumoxide, Strontiumoxide, Bariumoxide, Lanthanoxide, Wismutoxide, sowie deren Mischungen gewählt werden.
16. Dentales Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15.
17. Verwendung eines gefüllten und polymerisierbaren Kompositmaterials, das einen Füllstoff mit Füllstoffteilchen enthält, welche die Form eines Torus aufweisen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Dentalmaterial.

BEST AVAILABLE COPY

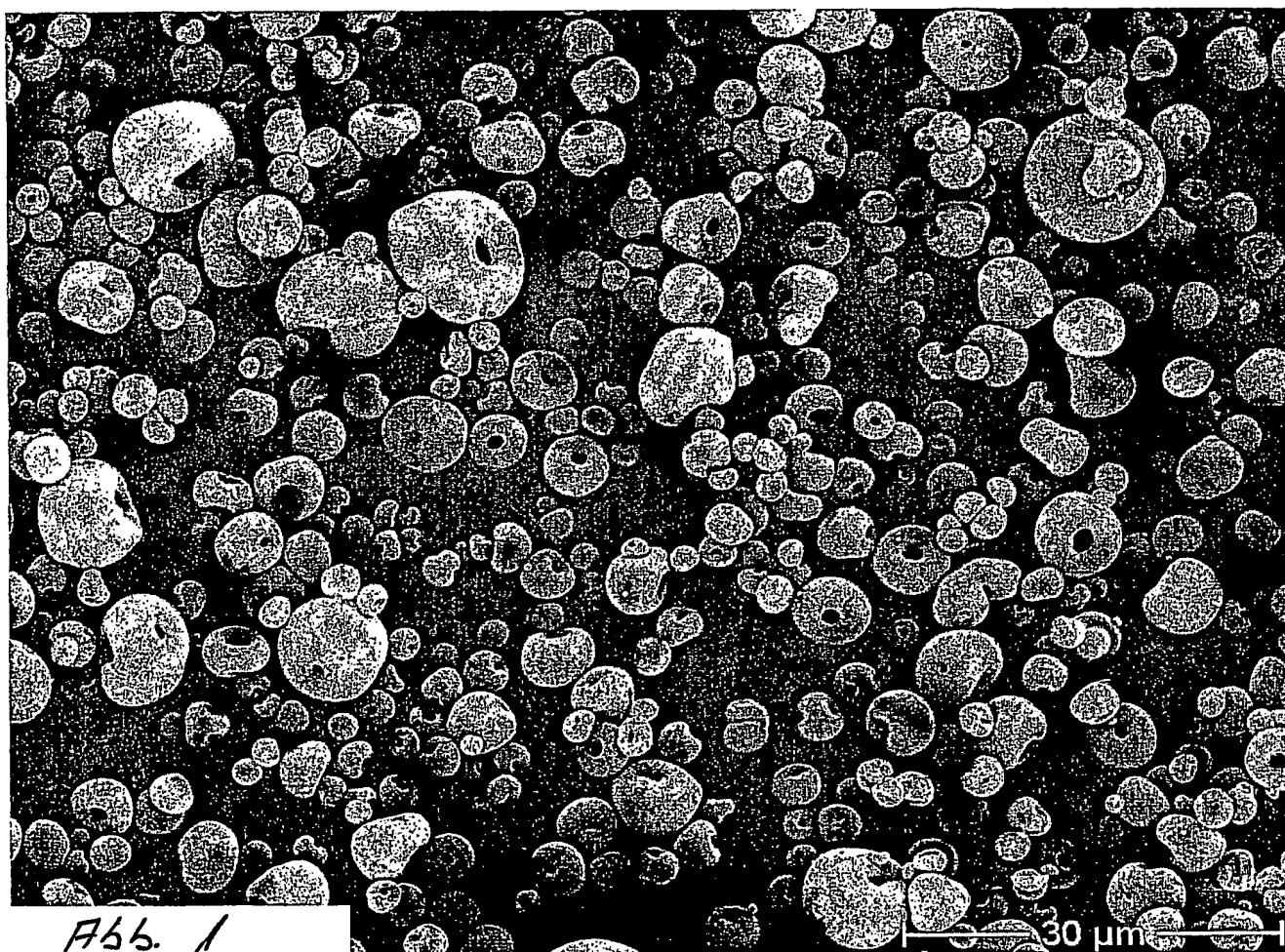


Abb. 1

BEST AVAILABLE COPY

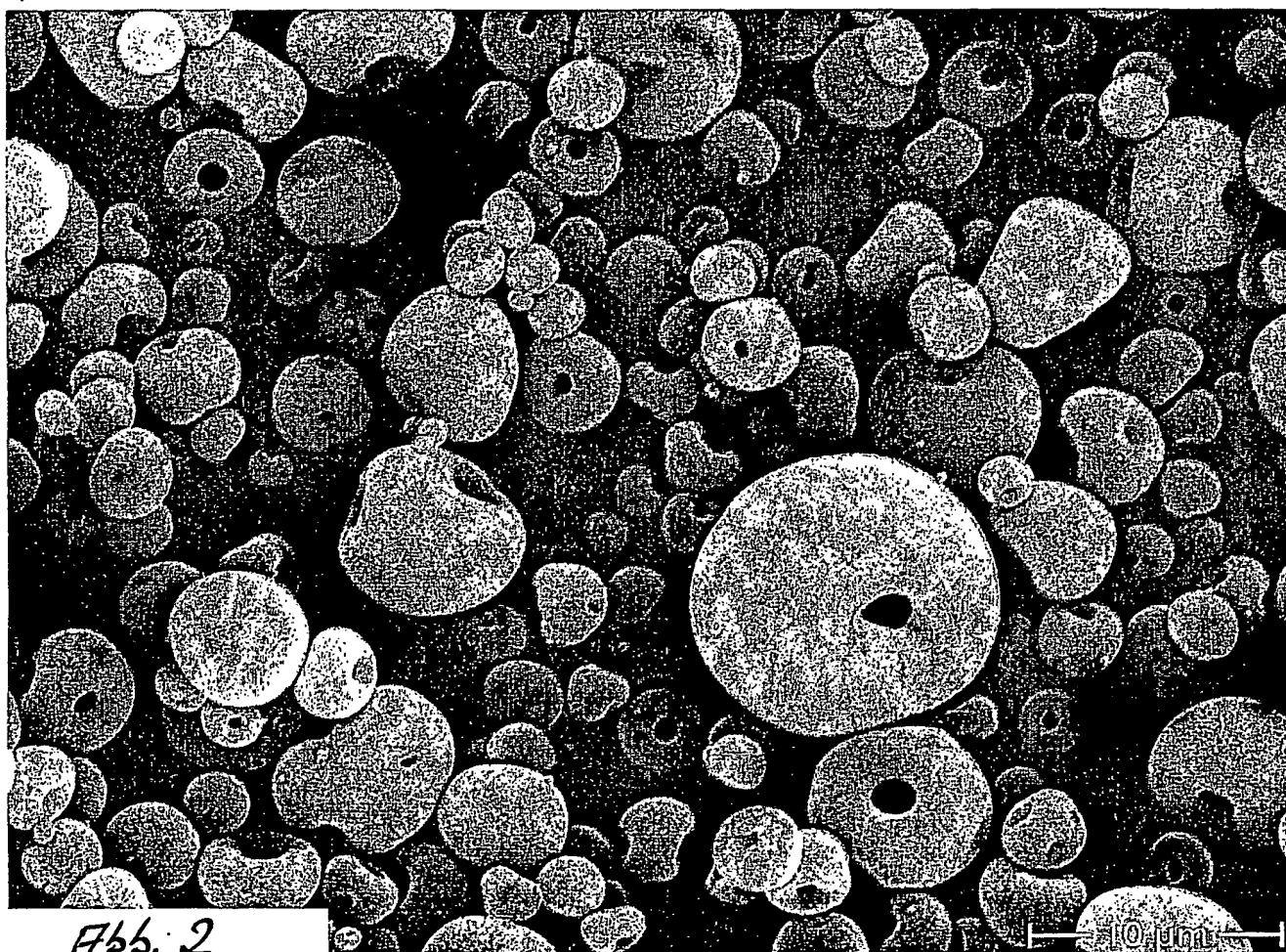
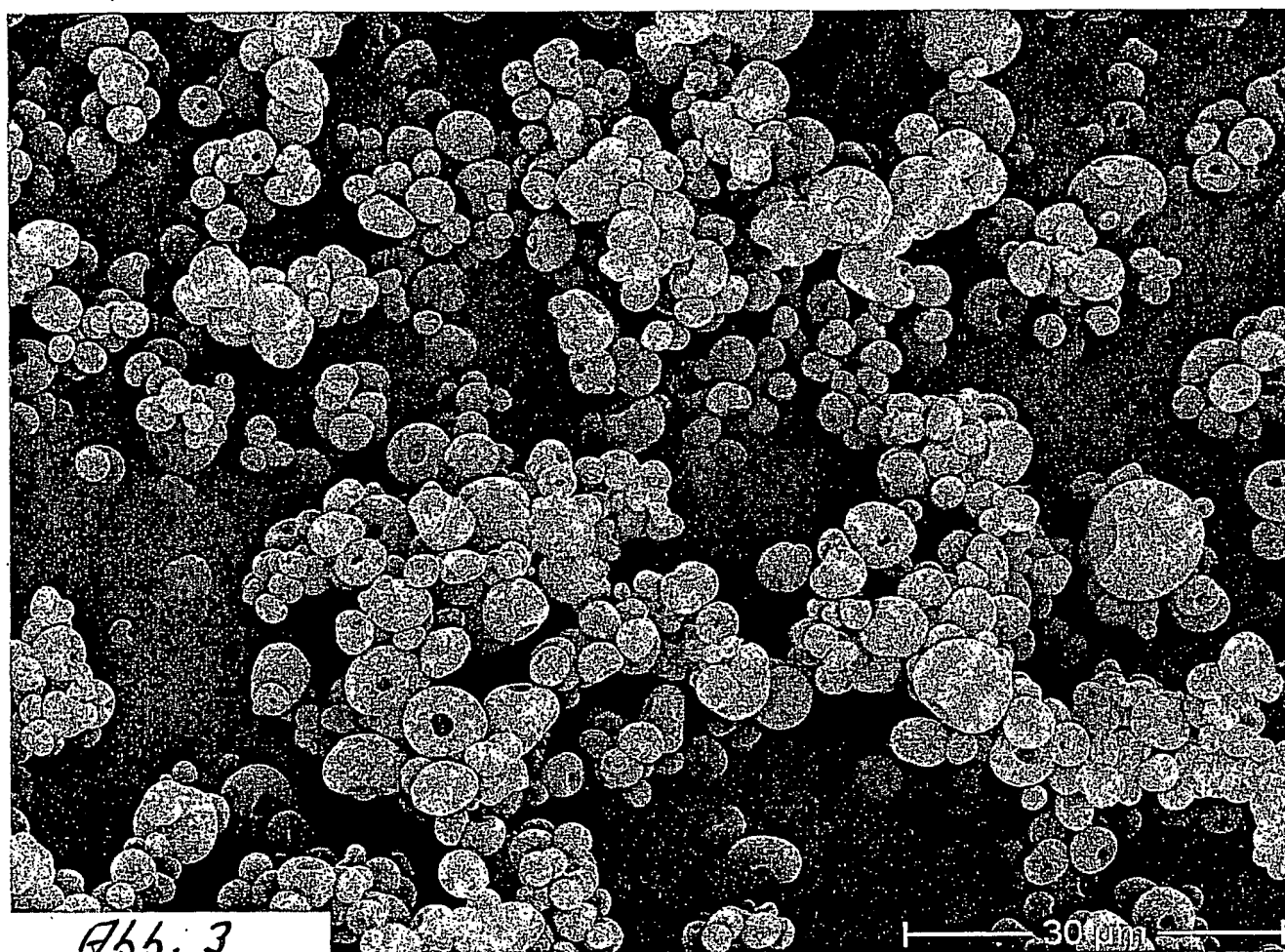


Abb. 2



BEST AVAILABLE COPY



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/05338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K6/08 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61F A61C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 839 215 A (HUBBARD WILLIAM G ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) figures 1,2 column 1, line 39-57 column 2, line 42-46 column 4, line 42-46,66-68 column 5, line 5-9,20-26,49-56 column 8, line 34-37 column 11, line 7-29 column 15, line 67 -column 16, line 2,56,57	1-7, 12-15
A	DE 196 15 763 A (HERAEUS KULZER GMBH) 23 October 1997 (1997-10-23) cited in the application page 2, line 62 -page 3, line 2 -/--	1,16,17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C:

☒ Patent family members are listed in annex:

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.   
 PCT/EP 03/05338

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 894 488 A (VOCO GMBH) 3 February 1999 (1999-02-03) the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/05338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4839215	A	13-06-1989	AU 606603 B2	14-02-1991
			AU 7544887 A	11-01-1988
			CA 1307742 C	22-09-1992
			DE 3790291 C2	26-06-1997
			DE 3790291 T0	17-08-1989
			EP 0310623 A1	12-04-1989
			GB 2212488 A ,B	26-07-1989
			JP 1502642 T	14-09-1989
			JP 2760793 B2	04-06-1998
			WO 8707495 A1	17-12-1987
DE 19615763	A	23-10-1997	DE 19615763 A1	23-10-1997
			AU 709217 B2	26-08-1999
			AU 1782097 A	30-10-1997
			BR 9701881 A	29-09-1998
			CA 2202936 A1	20-10-1997
			EP 0802221 A1	22-10-1997
			JP 10067511 A	10-03-1998
			US 5852096 A	22-12-1998
EP 0894488	A	03-02-1999	DE 19732356 A1	04-02-1999
			EP 0894488 A2	03-02-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen .

PCT/EP 03/05338

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 A61K6/08 A61K6/083		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K A61F A61C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 839 215 A (HUBBARD WILLIAM G ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) Abbildungen 1,2 Spalte 1, Zeile 39-57 Spalte 2, Zeile 42-46 Spalte 4, Zeile 42-46, 66-68 Spalte 5, Zeile 5-9, 20-26, 49-56 Spalte 8, Zeile 34-37 Spalte 11, Zeile 7-29 Spalte 15, Zeile 67 -Spalte 16, Zeile 2, 56, 57	1-7, 12-15
A	DE 196 15 763 A (HERAEUS KULZER GMBH) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 62 -Seite 3, Zeile 2 --- -/--	1, 16, 17
<input checked="" type="checkbox"/> Weiterer Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<b>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</b> <b>*A*</b> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist <b>*E*</b> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist <b>*L*</b> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) <b>*O*</b> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht <b>*P*</b> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist <b>*T*</b> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist <b>*X*</b> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden <b>*Y*</b> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist <b>*Z*</b> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. Oktober 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Böhm, I

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen...

PCT/EP 03/05338

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 894 488 A (VOCO GMBH) 3. Februar 1999 (1999-02-03) das ganze Dokument -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4839215 A	13-06-1989	AU 606603 B2	14-02-1991
		AU 7544887 A	11-01-1988
		CA 1307742 C	22-09-1992
		DE 3790291 C2	26-06-1997
		DE 3790291 T0	17-08-1989
		EP 0310623 A1	12-04-1989
		GB 2212488 A , B	26-07-1989
		JP 1502642 T	14-09-1989
		JP 2760793 B2	04-06-1998
		WO 8707495 A1	17-12-1987
DE 19615763 A	23-10-1997	DE 19615763 A1	23-10-1997
		AU 709217 B2	26-08-1999
		AU 1782097 A	30-10-1997
		BR 9701881 A	29-09-1998
		CA 2202936 A1	20-10-1997
		EP 0802221 A1	22-10-1997
		JP 10067511 A	10-03-1998
		US 5852096 A	22-12-1998
EP 0894488 A	03-02-1999	DE 19732356 A1	04-02-1999
		EP 0894488 A2	03-02-1999